

18 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 199 35 624 A 1

51 Int. Cl. 7:  
C 09 J 7/04  
C 09 J 11/06

21 Aktenzeichen: 199 35 624.6  
22 Anmeldetag: 29. 7. 1999  
43 Offenlegungstag: 1. 2. 2001

DE 199 35 624 A 1

71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:  
Schumacher, Karl-Heinz, Dr., 67433 Neustadt, DE;  
Kielhorn-Bayer, Sabine, Dr., 67133 Maxdorf, DE;  
Fricke, Hans-Joachim, 67246 Dirmstein, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 UV-vernetzbare Dispersionen für die Folienkaschierung  
57 Die Erfindung betrifft Kaschierklebstoffe, enthaltend eine wäßrige Dispersion eines Polymeren, welches durch UV-Strahlung vernetzbar ist.

DE 199 35 624 A 1

Die Erfindung betrifft Kaschierklebstoffe, enthaltend eine wäßrige Dispersion eines Polymeren, welches durch UV-Strahlung vernetzbar ist. Bei der Glanzfolienkaschierung werden zweikomponentige Polyurethan-Lösungen oder chemisch vernetzende wässrige Dispersionen als Klebstoff verwendet. Der Arbeitsprozess mit beiden Klebstoffsystemen läuft wie folgt: Zunächst wird die Glanzfolie, in der Regel orientiertes Polypropylen OPP oder auch Polyacetat mit dem flüssigen Klebstoff beschichtet. Dann wird der Klebstoff getrocknet und anschließend die beschichtete Folie unter Druck und Wärme auf den Bedruckstoff, in der Regel ein bedruckter Karton kaschiert. Das so hergestellte Laminat wird in der Weiterverarbeitung häufig genutzt oder geprägt. Um nut- bzw. prägefest zu sein, muß die Klebstoffschicht diesen Verformungen des Laminats standhalten, in der Nut bzw. in den Prägstellen, darf sich die Glanzfolie nicht von dem Bedruckstoff lösen. Um dies zu gewährleisten, sind die Klebstoffsysteme in der Regel chemisch vernetzt. Da die hier üblicherweise angewendeten Vernetzungssysteme Zeit brauchen, um die notwendige Kohäsion in der Klebstoffschicht aufzubauen, müssen die hergestellten Kaschierungen zunächst einige Stunden gelagert werden, bevor sie genutzt oder geprägt werden können. Diese Zwischenlagerungen wird zunehmend als nachteilig empfunden, weil sie eine Verzögerung der Auftragsbearbeitung bedeuten.

Chemisch vernetzende Polymerdispersionen für die Glanzfolienkaschierung sind z. B. aus EP-A-35165 oder EP-A-644902 bekannt.

UV-vernetzbare Polymere und ihre Verwendung als Klebstoffe sind z. B. aus EP 377199 bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher Kaschierklebstoffe, welche nach der Kaschierung eine möglichst sofortige Weiterverarbeitung der Lamine erlauben; weiterhin müssen die Kaschierklebstoffe eine gute Haftung zu den Substraten und eine möglichst hohe Kohäsion in der Klebstoffschicht aufweisen. Weiterhin sollten die Kaschierklebstoffe transparent, frei von Koagulat, alterungsbeständig, lichtbeständig und schaumarm sein.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Kaschierklebstoffe und ihre Verwendung insbesondere in der Glanzfolienkaschierung gefunden.

Der erfindungsgemäße Kaschierklebstoff enthält als Bindemittel eine wäßrige Dispersion eines Polymeren, welches durch UV-Strahlung vernetzbar ist.

Vorzugsweise enthält der Kaschierklebstoff dazu einen Fotoinitiator. Durch Bestrahlung mit energiereichen Licht, insbesondere UV-Licht bewirkt der Fotoinitiator eine Vernetzung des Polymeren, vorzugsweise durch eine chemische Pfpfreaktion des Fotoinitiators mit einer räumlich benachbarten Polymerkette. Insbesondere kann die Vernetzung durch Einschub einer Carbonylgruppe des Fotoinitiators in eine benachbarte C-H-Bindung unter Ausbildung einer -C-C-O-H-Gruppierung erfolgen.

Der Kaschierklebstoff enthält vorzugsweise 0,0001 bis 1 mol, besonders bevorzugt 0,0002 bis 0,1, ganz besonders bevorzugt 0,0003 bis 0,01 mol des Fotoinitiators, bzw. der als Fotoinitiator wirksamen Molekülgruppe, pro 100 g Polymer. Beim Fotoinitiator handelt es sich z. B. um Acetophenon, Benzoinether, Benzoyldialkylketole oder deren Derivate.

Bevorzugt ist der Fotoinitiator an das Polymer gebunden.

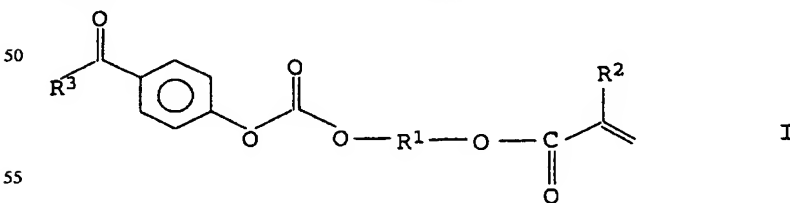
Besonders bevorzugt handelt es sich um einen Fotoinitiator, welcher durch radikalische Copolymerisation in die Polymerkette eingebaut ist. Vorzugsweise enthält der Fotoinitiator dazu eine Acryl- oder (Meth)acrylgruppe.

Geeignete copolymerisierbare Fotoinitiatoren sind Acetophenon- oder Benzophenonderivate, welche mindestens eine, vorzugsweise eine ethylenisch ungesättigte Gruppe enthalten. Bei der ethylenisch ungesättigten Gruppe handelt es sich vorzugsweise um eine Acryl- oder Methacrylgruppe.

Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann direkt an den Phenylring des Acetophenon- oder Benzophenonderivats gebunden sein. Im allgemeinen befindet sich zwischen Phenylring und ethylenisch ungesättigter Gruppe eine Spacergruppe (Abstandshalter).

Die Spacergruppe kann z. B. bis 100 C-Atome enthalten.

Geeignete Acetophenon- oder Benzophenonderivate sind z. B. in EP-A-346 734, EP-A-377199 (1. Anspruch), DE-A-40 37 079 (1. Anspruch) und DE-A-38 44 444 (1. Anspruch) beschrieben und sind durch diesen Verweis auch in der vorliegenden Anmeldung offenbart. Bevorzugte Acetophenon- und Benzophenonderivate sind solche der Formel



worin  $\text{R}^1$  für einen organischen Rest mit bis zu 30 C-Atomen,  $\text{R}^2$  für ein H-Atom oder eine Methylgruppe und  $\text{R}^3$  für eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe oder eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylgruppe steht.

$\text{R}^1$  steht besonders bevorzugt für eine Alkylengruppe, insbesondere für eine  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -Alkylengruppe.

$\text{R}^3$  steht besonders bevorzugt für eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe.

Das Polymer ist vorzugsweise aufgebaut aus radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Monomere).

Vorzugsweise besteht das Polymer zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atome, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylthern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

Zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versätsäurevinylester und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol a- und p-Methylstyrol, a-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylacrylate und -methacrylate, wobei die Acrylate jeweils besonders bevorzugt sind.

Ganz besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat sowie Mischungen dieser Monomere.

Neben den Hauptmonomeren kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z. B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure.

Weitere Monomere sind z. B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid.

Als weitere Monomere seien darüberhinaus Phenylalkoxyethylglykolmono- (meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino- (meth-)acrylate wie 2-Aminoethyl- (meth-)acrylat genannt.

Monomere, die außer der Doppelbindung noch weitere funktionelle Gruppen tragen, z. B. Isocyanat-, Amino-, Hydroxy-, Amid- oder Glycidyl-, können z. B. die Haftung auf Substraten verbessern.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren liegt bevorzugt unter 60°C, insbesondere beträgt sie -50 bis +60°C, besonders bevorzugt -30 bis +40°C und ganz besonders bevorzugt -30 bis +20°C.

Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z. B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.

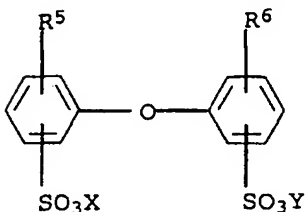
Die Herstellung des Polymeren erfolgt vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

Die Herstellung kann jedoch z. B. auch durch Lösungspolymerisation und anschließende Dispergierung in Wasser erfolgen.

Bei der Emulsionspolymerisation werden ionische und/oder nichtionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewicht im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>8</sub>- bis C<sub>36</sub>), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>- bis C<sub>9</sub>), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>- bis C<sub>9</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub>- bis C<sub>18</sub>).

Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel II



(II)

worin R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff oder C<sub>4</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II in denen X und Y Natrium, R<sup>5</sup> ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R<sup>6</sup> Wasserstoff oder R<sup>5</sup> ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).

Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

Handelsnamen von Emulgatoren sind z. B. Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z. B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z. B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z. B. tert.-Butylhydroperoxid.

Geeignet sind insbesondere sogenannte Reduktions-Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme.

Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z. B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z. B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der Dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z. B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z. B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

Die genannten Verbindungen werden meist in Form wässriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

Bei der Polymerisation können Regler eingesetzt werden, z. B. in Mengen von 0 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, durch die die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z. B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethynol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan. Der Anteil dieser Regler kann im Falle der Verwendung als Klebstoff für die Verbundfolienkaschierung insbesondere 0,05 bis 0,8 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren betragen. Im Falle der Verwendung als Klebstoff für die Glanzfolienkaschierung ist die Mitverwendung eines Reglers weniger bevorzugt. Die Regler enthalten keine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe. Die Regler bewirken einen Abbruch der Polymerisationskette und werden daher endständig an die Polymerketten gebunden.

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zulaufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch z. B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchers im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d. h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95%, Initiator zugesetzt.

Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

Bei der Emulsionspolymerisation werden wässrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Feststoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neu-

en/neuer Teilchengenerationen kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.

Das Polymerisat wird in Form seiner wäßrigen Dispersion verwendet.

Die Dispersion wird als Kaschierklebstoff zum Verkleben von großflächigen Substraten, d. h. zur Herstellung von Laminaten, verwendet.

Die erfindungsgemäßen Kaschierklebstoffe können ausschließlich aus der wäßrigen Dispersion des Polymeren und dem Fotoinitiator bestehen, sie können weitere Zusatzstoffe, z. B. Netzmittel, Verdicker, Schutzkolloide, Lichtschutz-Stabilisatoren, Biozide, Tackifier, Weichmacher enthalten.

Der erfindungsgemäße Kaschierklebstoff benötigt nicht den Zusatz von Vernetzern, sonstigen Reaktivkomponenten oder Mischungskomponenten um die gewünschten Eigenschaften, insbesondere die gewünschte Kohäsion zu erreichen.

Als zu verklebende Substrate eignen sich z. B. Polymerfolien, insbesondere aus Polyethylen, orientiertem Polypropylen, Polyamid, Polyethylenterephthalat, Celluloseacetat, Zellglas, mit Metall (z. B. Aluminium beschichtete (bedampfte) Polymerfolie (kurz: metallisierte Folien)) oder auch Papier, Karton oder Metallfolien, insbesondere aus Aluminium. Die genannten Folien können auch z. B. mit Druckfarben bedruckt sein.

Der Kaschierklebstoff wird auf zumindest ein großflächiges Substrat vorzugsweise mit einer Schichtdicke von 0,1 bis 20, besonders bevorzugt 2 bis 15 g/m<sup>2</sup> z. B. durch Rakeln, Streichen etc. aufgetragen.

Mindestens eines der beiden zu verklebenden Substrate sollte transparent für energiereiches Licht, insbesondere UV-Licht sein.

Vorzugsweise nach Trocknung bzw. Ablüftung des Dispersionswasser (z. B. nach 1 bis 60 Sekunden) kann das beschichtete Substrat dann mit einem zweiten Substrat kaschiert werden, wobei die Temperatur z. B. 20 bis 200, vorzugsweise 20 bis 70°C und der Druck z. B. 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 20 N/m<sup>2</sup> betragen kann.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Klebstoff beschichteten Substrat um eine transparente Polymerfolie.

Das Polymerisat bzw. die Dispersion wird bevorzugt als Klebstoff für die Glanzfolienkaschierung verwendet.

Bei der Glanzfolienkaschierung werden Papier oder Karton mit transparenten Polymerfolien verklebt. Die Papiere oder Kartone können bedruckt sein.

Direkt nach der Verklebung kann die Kaschierklebstoffschicht durch die transparente Folie mit energiereichem Licht, welches die Vernetzungsreaktionen der Fotoinitiatorgruppe auslöst, bestrahlt werden.

Vorzugsweise handelt es sich dabei um UV-Licht. Zur UV-Bestrahlung können handelsübliche Quecksilbermittel-drucklampen oder Laser verwendet werden, die im UV-Bereich emittieren.

Die Strahlungsenergie kann z. B. 200 mJ/cm<sup>2</sup> bis 1500 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlte Fläche betragen.

Unmittelbar nach der Bestrahlung kann eine Weiterverarbeitung, z. B. Nutung oder Prägung der kaschierten Substrate, z. B. der mit Folie kaschierten Katone erfolgen. Eine Wartezeit ist nicht mehr erforderlich.

Mit dem erfindungsgemäßen Kaschierklebstoff werden Substratverbunde mit hoher Haftfestigkeit, auch im Bereich von Nuten oder Prägungen und hoher Transparenz und hohem Glanz erhalten.

## Beispiele

### A) Herstellung von Polymerdispersionen

Die Herstellung erfolgt nach folgender allgemeiner Vorschrift:

Die Vorlage (250 g Wasser und 3 g einer Styrolsaat (33%ig) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30 nm) wurde auf 85°C Innentemperatur aufgeheizt und 5% Zulauf 2 vorgelegt. Nach 10 min. Wartezeit wurden Zulauf 1, welcher die Monomeren enthält, und Zulauf 2 gestartet.

Zulauf 2 bestand aus 3,0 g Natriumperoxodisulfat gelöst in 39,9 g Wasser. Die Zusammensetzung von Zulauf 1 ist in Tabellen 1 angegeben.

Zulauf 1 und 2 wurden in 3 h zudosiert und 0,5 h nach polymerisiert.

# DE 199 35 624 A 1

Tabelle 1

Zusammensetzung der Polymeren in Gewichtsteilen

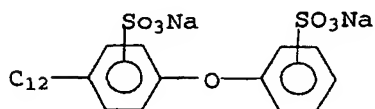
Nr.	BA	EHA	MA	MMA	AS	FI
1	78		20		2	0,5
2	78			20	2	0,2
3	78		20		2	0,1
4*	78		20		2	--
5	50,5	29	18		2,5	0,5
6	50,5	29	18		2,5	0,2
7	50,5	29	18		2,5	0,1
8	78			20	2	0,1
9*	78			20	2	--

\* zum Vergleich

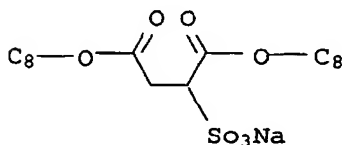
Die Menge Initiator (Natriumperoxodisulfat) betrug jeweils 0,3 Gew.-Teile, als Emulgator wurden 0,4 Gew.-Teile Dowfax 2A1 und 0,6 Gew.-Teile Lumiten IRA, bezogen auf die in der Tabelle angegebenen Gew.-Teile Monomere verwendet.

## Abkürzungen und Erläuterungen

### Dowfax 2A1



### Lumiten IRA



EHA: 2-Ethylhexylacrylat

BA: n-Butylacrylat

MA: Methylacrylat

MMA: Methylmethacrylat

AS: Acrylsäure

FI: copolymerisierbares Benzophenon mit Acrylgruppe

## B) Glanzfolienkaschierung

Glanzfolienkaschierung mit Karton (Cromoduplex-Karton) und Polypropylen (Corona-vorbehandelt) und mit Karton und Celluloseacetatfolie

Die vorbehandelte Seite der Polypropylenfolie (PP) wurde mit Klebstoff beschichtet. Nach dem Trocknen mit Kaltluft wurde der Karton aufgelegt und mit einer Laborkaschierrolle angerollt. Die zugeschnittenen Kaschierungen wurden in der Rollenpresse gepreßt.

Danach wurde direkt mit UV-Licht bestrahlt. Die kaschierten Proben wurden eine Stunde nach Bestrahlung (mit 500 mJ bzw. 1000 mJ/cm<sup>2</sup>) genutzt und die Nut visuell beurteilt:

## Benotung

1 Nut ist vollständig in Ordnung

2 Nut ist an einzelnen Stellen leicht geöffnet

3 Nut ist an einzelnen Stellen deutlich geöffnet

4 Nut ist vollständig offen

Tabelle 2

## Ergebnisse

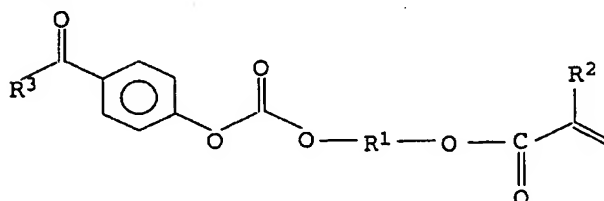
	Ohne UV-Bestrahlung	500 mJ/cm <sup>2</sup>	1000 mJ/cm <sup>2</sup>
1	4	2-3	1
2	4	1-2	1
3	4	2-3	1
4*	4	4	4
5	4	3	1-2
6	4	2	1
7	3-4	2-3	1
8	4	3	2
9*	4	4	4
10**	4	3	2
Acronal A 310 S*	3-4	3-4	3-4

\* zum Vergleich; bei Acronal® A 310 S handelt es sich um einen handelsüblichen Kaschierklebstoff

\*\* Versuch 10 entspricht 4\*, jedoch wurden 0,3 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymer, Benzophenon zugesetzt.

## Patentansprüche

1. Kaschierklebstoffe, enthaltend eine wäßrige Dispersion eines Polymeren, welches durch UV-Strahlung vernetzbar ist.
2. Kaschierklebstoffe gemäß Anspruch 1, wobei der Kaschierklebstoff einen Gehalt von 0,0001 bis 1 mol pro 100 g Polymer eines Fotoinitiators, der bei Bestrahlung mit energiereichem Licht eine Vernetzungsreaktion bewirkt, aufweist.
3. Kaschierklebstoff gemäß Anspruch 2, wobei der Fotoinitiator an das Polymer gebunden ist.
4. Kaschierklebstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei es sich bei dem Fotoinitiator um ein Benzophenon oder Benzophenonderivat handelt.
5. Kaschierklebstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Polymer eine Glasübergangstemperatur von -50 bis +40°C hat.
6. Verwendung des Kaschierklebstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 für die Glanzfolienkaschierung.
7. Verfahren zur großflächigen Verklebung einer UV durchlässigen Folie mit einem weiteren Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kaschierklebstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 auf mindestens eins der Substrate aufgebracht wird, die Substrate verklebt werden und danach die UV-Licht durchlässige Folie mit UV-Licht bestrahlt wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem weiteren Substrat um Papier oder Karton handelt.
9. Substratverbunde, erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8.
10. Wäßrige Polymerdispersionen, enthaltend ein durch UV-Strahlung vernetzbares Polymer, welches als Aufbaukomponente 0,1 bis 15 Gew.-% eines radikalisch copolymerisierbaren Fotoinitiators aufweist.
11. Wäßrige Polymerdispersionen gemäß Anspruch 10, wobei es sich bei dem Fotoinitiator um einen solchen der Formel



wobei R<sup>1</sup> für einen organischen Rest mit bis zu 30 C-Atomen, R<sup>2</sup> für ein H-Atom oder eine Methylgruppe und R<sup>3</sup> für eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe steht, handelt.

- Leerseite -



<p><b>2001-031622/04</b>      A81 G03 (A14)      <b>BADI 1999.04.14</b>  <b>BASF AG</b>      *WO 200063314-A1  1999.07.29 1999-1035624(+1999DE-1016663) (2000.10.26) C09J  133/06</p> <p><b>Laminating adhesive for high-gloss foil lamination contains an aqueous dispersion of a UV-crosslinkable polymer with a polymer-bonded benzophenone derivative as photoinitiator (Ger)</b></p> <p><b>C2001-009558</b> N(CN JP US) R(AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE)</p> <p>Addnl. Data: SCHUMACHER K, KIELHORN-BAYER S, FRICKE H  2000.04.04 2000WO-EP02975, 1999.07.29 1999DE-1035624</p>	<p><b>A(7-B, 11-C1D, 11-C2B, 11-C2C) G(3-B3)</b></p> <p>polymer containing 0.1-15 wt% radically copolymerisable photoinitiator.</p> <p><u>USE</u>  For high-gloss foil lamination (claimed).</p> <p><u>ADVANTAGE</u>  A laminating adhesive which enables practically immediate further processing after lamination. This adhesive shows good adhesion to the substrate and high cohesion in the adhesive layer; it is transparent, free from coagulated material, resistant to ageing and light, and low in foam. The laminates obtained show high strength (even in grooves and embossed areas), high transparency and high gloss.</p> <p><u>EXAMPLE</u>  A mixture of 250 g water and 3 g polystyrene seed polymer (33%; d50 = 30 nm) was heated to 85°C, treated with 5% of a solution of 3 g sodium perdisulfate (NaPS) in 39.9 g water, stirred for 10 minutes and</p>
<p><u>NOVELTY</u>  Laminating adhesive containing an aqueous dispersion of a UV-crosslinkable polymer.</p> <p><u>DETAILED DESCRIPTION</u>  INDEPENDENT CLAIMS are also included for (a) a process for the large-area lamination of a UV-transparent film with another substrate, in which the claimed adhesive is applied to at least one of the substrates which are then brought together and irradiated with UV light through the transparent film; (b) laminates obtained by this process; (c) aqueous polymer dispersions of UV-crosslinkable</p>	<p>WO 200063314-A+</p>

then treated over 3 hours with the rest of the initiator solution plus a mixture of 78 g n-butyl acrylate, 20 g methyl methacrylate, 2 g acrylic acid and 0.2 g of a copolymerisable benzophenone with acrylic groups (FI), after which the mixture was polymerised for a further 0.5 hour. The reaction mixture contained 0.3 parts by weight (pts. wt.) NaPS, 0.4 pts. wt. Dowfax 2A1 and 0.6 pts. wt. Lumiten IRA (RTM: emulsifiers) to 100 pts. wt. monomer. Corona-treated polypropylene film was coated on the treated side with the copolymer dispersion obtained and then dried in cold air. The coated film was laminated with cardboard with the aid of a laminating roller and the laminate obtained was pressed in a roller press, irradiated directly with UV light (1000 mJ/cm<sup>2</sup>) and then grooved one hour after irradiation. The groove obtained was completely in order (rating 1); if the UV energy input was 500 mJ/cm<sup>2</sup>, the groove was slightly open at some places (rating 1-2); without UV-crosslinking the groove was completely open (rating 4). A similar adhesive without the photoinitiator (FI) gave a rating of 4 with or without irradiation. Values obtained with Acronal A 310 S (RTM: commercial laminating adhesive) were 3-4 with or without irradiation (3 = clearly open at some places).

#### TECHNOLOGY FOCUS

Polymers - Preferred Composition: The adhesive contains (per 100 g

polymer) 0.0001-1 mol of a photoinitiator which can initiate crosslinking when exposed to high-energy radiation, preferably a photoinitiator which is bonded to the polymer. Preferred Component: The polymer shows a glass transition temperature of -50 to +40°C. Organic Chemistry - Preferred Initiator: Benzophenone or a benzophenone derivative, especially a compound of formula (I), in which

R<sup>1</sup> = a 1-30C organic residue;

R<sup>2</sup> = H or methyl;

R<sup>3</sup> = 1-4C alkyl or optionally substituted phenyl

Textiles And Paper - Preferred Substrate: The other substrate in process (a) is paper or cardboard.

(22pp1712DwgNo.0/0)